© EPODOC / EPO

- PN JP60055054 A 19850329
- PNFP JP5013988B B 19930223
 - JP1805755C C 19931126
- TI (A) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION
- AB (A) PURPOSE:To provide the titled compsn. having improved compatibility and excellent resilience, resistance to chemicals and heat, etc., containing a polyamide elastomer, a polyester elastomer and an olefin copolymer contg. carboxyl or epoxy groups in a specified ratio. CONSTITUTION:A polyamide elastomer (A), a polyester elastomer (B) and an olefin copolymer (C) contg. carboxyl groups and/or epoxy groups are blended together in such a proportion as to give the weight ratio of A/B of 5/95-95/5 and C/(A+B) of 1/100-100/100. Examples of the polyamide elastomers are block copolymers having a hard segment composed of a polyamide component such as nylon 6, 66, 11 or 12 and a soft segment composed of a polyester component and/or a polyether component.
- FI C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L23/00+LBZ; C08L23/08+LCT; C08L23/26+LCV; C08L23/00; C08L33/00+LHR; C08L33/02; C08L51/00; C08L51/00+LKN; C08L51/02; C08L51/06; C08L51/06; C08L67/00; C08L67/00+LNZ; C08L67/00+LPA; C08L67/00+LPB; C08L67/00+LPG; C08L67/02; C08L67/02+LNZ; C08L67/02; C08L77/00; C08L77/00+LQR; C08L77/00+LQS; C08L77/00+LQT; C08L77/12+LQS; C08L77/12+LQU; C08L77/00
- PA (A) DAINIPPON INK & CHEMICALS
- IN (A) ISHIKAWA RIYOUICHI; MORI KAORU; ITOU MASAYUKI
- AP JP19830162639 19830906
- PR JP19830162639 19830906
- DT 1
- FT - 4J002/BB07Y; 4J002/BB08Y; 4J002/BB09Y; 4J002/BB14Y: 4J002/BB15Y: 4J002/BB17Y: 4J002/BB21Y: 4J002/BC07Y; 4J002/BC08Y; 4J002/BC09Y; 4J002/BN05Y; 4J002/CD19Y; 4J002/CF03W; 4J002/CF03X; 4J002/CF04X; 4J002/CF05X; 4J002/CF08X; 4J002/CF10X; 4J002/CF17X; 4J002/CF18W; 4J002/CF18X; 4J002/CH05W; 4J002/CL07W; 4J002/CL08W; 4J002/FD010; 4J002/FD020; 4J002/FD130; 4J002/GC00: 4J002/GC01; 4J002/GH01; 4J002/GJ01; 4J002/GJ02; 4J002/GM01; 4J002/GM02; 4J002/GM04; 4J002/GM05; 4J002/GN00; 4J002/GQ01; 4J002/GT00
- IC (A) C08L23/00; C08L51/06; C08L67/02; C08L77/00

19日本国特許庁(JP)

⑪特許出顧公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭60-55054

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985) 3月29日

C 08 L 67/02

23/00 51/06 77/00

6911-4J 6609-4J 6746-4J 8416-4J※審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

❷発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

②特 願 昭58-162639

20出 願 昭58(1983)9月6日

個発 明 者 石 Л

良

高石市羽衣3-2-3

⑫発 明 者 森

薫

和泉市鶴山台3-9-26-204

四発 明 者 伊 藤 正之 大阪府南河内郡狭山町大野台3-6-21 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

⑫代 理 人

⑪出 願

> 弁理士 高橋 勝利

大日本インキ化学工業

最終頁に続く

1. 発明の名称

熟可塑性树脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリアミド系エラストマー(A)とポリエステル系エラスト マー(B)とカルポキシル基および/又はエポキシ基含有オレ フイン共重合体CIとを、(A)/(BI=5/95~95/5、 (C)/((A)+(B)) = 1/100~100/100 の重量比で配合 してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド系エラストマーとポリエステル系 エラストマーとを主成分とする相密性の改善された耐薬品 性、耐熱性、反発弾性、耐寒性、機械的性質等に優れる熱 可塑性樹脂組成物に関するものである。

ポリアミド系エラストマーは、耐薬品性、耐摩耗性、耐

屈曲性等の侵れた熱可塑性エラストマーとして各種のチュ ープ、ホース、スポーツシューズの底等の用途に注目され ている。しかしながら反発弾性や耐寒性が十分でなく、用 途が削限されている。

一方、ポリエステル系エラストマーは、反発弾性、劇然 性、耐寒性、耐摩耗性、耐風曲性等の優れた勢可塑性エラ ストマーとして各種チユープ、ホース、自動車部品等に幅 広く使用されているが、耐油性、耐水性をはじめとする耐 楽品性が悪く、これらの特性を要する用途には不向きであ

上記欠点を改良する目的でポリアミド系エラストマーと ポリエステル系エラストマーとのブレンド組成物は数多く 知られている。しかし、ポリアミド派エラストマーとポリ エステル系エラストマーとは相俗性が不充分であり、それ ぞれを単にプレンドしただけでは両エラストマーの有する

特徽が十分に発揮されないばかりか、成形品の外観仕上り 不良や表面の雇制離といつた問題を有しており、ブレンド 本来の目的を達しているとは言い難い。

本発明者等は鋭慈検制の結果、ポリアミド系エラストマーとポリエステル系エラストマーのプレンドに際して、更にカルポキシル基および/又はエポキシ基含有オレフイン 共重合体を配合して成る制成物が、相器性に優れ、ポリアミド系エラストマーの反発弾性や耐寒性と、ポリエステル系エラストマーの耐油性、耐熱水性をはじめとする耐染品性とを改善すると共に、耐寒性、機械的性質等に優れるなど、両エラストマーの有する特象が十分に発揮された契用性の極めて高い組成物を見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ポリアミド采エラストマー(A)とポリエステル系エラストマー(B)とカルポキシル逃および/又は

-3-

きジアミンの重縮合;カプロラクタム、ラウロラクタムの 如き環状ラクタムの重合;アミノエナント像、アミノノナ ン酸、アミノウンデカン酸の如きアミノカルボン酸の重縮 合、あるいは上記環状ラクタムとジカルボン酸とジアミン との共重合等により得られるものであつてこれらの出発物 質は個々に、又は混合して使用することができる。

ソフトセグメントであるポリエステル成分は、ポリアミド形成成分にも使用される前骶ジカルポン酸又はそのエステル形成誘導体と、一般式 HO (CH₂) OH (式中、pは2~12の整数を装わす)の脂肪族ジオール、1,4~ピスー(ヒドロキシメチル)・シクロヘキサン等の脂漿式ジオールとの重縮合により得られるものである。更にポリェーカブロラクトンのようなラクトン化合物も使用できる。ここでも出発物質は個々に又は混合して使用できる。

又、ソフトセグメントであるポリエーテル成分は、出発

エポキシ基含有オレフイン共重合体(C)とを、(A) (B)=5/95~95/5、(C) ((A)+(B)) = 1/100~100/100の重量比で配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

本発明に使用されるポリアミド系エラストマーは、ナイロンー6、-66、-11及び-12等のポリアミド成分からなるハードセグメントと、ポリエステル成分および/又はポリエーテル成分のソフトセグメントをもつブロック 共重合体である。

ハードセグメントであるポリアミド成分は、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、シユウ酸、アジビン酸、セパシン酸、1,4ーシクロヘキシルジカルポン酸の如きジカルポン酸と、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,4ーシクロヘキシルジアミン、mーキシリレンジアミンの如

-4-

物質として一般式

H₁N+CH₂)₂ O+(CH₂)₂ O = {(CH₂)₂ O)₂ (CH₂)₂ NH₂ (式中、n、l、a及びbは少なくとも2の整数、好ましくは2~4の整数、cは2~30の整数、mは0又は2~30の整数である。)で示されるジアミンが使用される。例えば、一般式

H₂N+CH₂)₇ O f (CH₂)₇ O f (CH₂)₇ NH₂ (式中、c は2~30の整数、好ましくは6~30の整数である)の ピスー(3-アミノブロピル)ーポリテトラヒドロフラン の混合物、H₂N+CH₂)₃ O f (CH₂)₃ O f (CH₂)₃ NH₂ の ピスー(3-アミノブロピル)ーポリブロピレンオキサイ ド等がある。更に、ポリ(エチレンオキサイド)グリコー ル、ポリ(プロピレンオキサイド)グリコール、ポリ(テ トラメチレンオキサイド)グリコールなどのポリエーテル グリコール、これらポリエーテルグリコール類の混合物も

特開昭60-55054 (3)

しくは共重合物をも使用し得る。ここで使用されるジカル ボン酸としては前配ポリアミド成分の原料として例示した ジカルボン酸、36個の炭素原子を有する二嵐化脂肪酸、 該二個化脂肪酸を主成分とする重合脂肪酸の混合物、

示される化合物等が挙げられる。

かかるポリアミド米エラストマーは、通常前記ポリアミド成分形成化合物と、前記ポリエステル成分形成化合物および/又は前記ポリエーテル成分形成化合物との従来公知の通常の縮合反応によつて製造される。好適な方法としては、例えばポリエステルポリアミドエラストマーは、予めハードセグメントであるポリアミドとソフトセグメントであるポリエステルとを帑融混合して得る方法、ポリエーテ

-7-

ミドエラストマー〕等が好適なものとして挙げられる。

またポリエステル系エラストマーは、アルキレンテレフ タレート単位を主体とする高融点ハードセグメントと脂肪 族ポリエステルおよび/又は脂肪族ポリエーテルから成る 低融点ソフトセグメントとのブロック共顕合体である。

アルキレンテレフタレート単位を主体とする適触点ハードセグメントとしては、テレフタル酸と、エチレングリコール、ブロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2ージメチルートリメチレングリコール、ペキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等のアルキレングリコールとからなる単位を主体とするものが挙げられるが、場合によつてジカルボン酸としてイソフタル酸、1,5ーナフタレンジカルボン酸、2,6ーナフタレンジカルボン酸、ジフエニルジカルボン酸、ピス(pーカルボキシフエニル)メタン、4,4'ース

ルポリアミドエラストマーは前記ポリアミド成分形成化合物とポリエーテルグリコール類を除く前記ポリエーテル成分形成化合物とを同時に重縮合して得る方法、ポリエーテルエステルポリアミドエラストマーは、前記ポリアミド成分形成化合物とポリエーテルグリコール類とその他の前記ポリエーテル成分形成化合物とを同時に重縮合して得る方法等が挙げられる。

かかるポリアミド系エラストマーは、ソフトセグメント であるポリエステルプロックおよび/又はポリエーテルプ ロックの占める割合が8~60重量まであるものが好まし

ボリアミド系エラストマーとしては、例えばGRILAMID® ELY-1256(スイス国エムス・ヘミイ社製ポリエーテルボリアミドエラストマー)、ダイアミド® E41TL、エステル E48TL、E63TL [ダイセル㈱製ポリエーテルポリア

-8-

ルホニルジ安息香酸などの芳香族シカルボン酸、炭素数 2 ~ 1 2 の脂肪族シカルボン酸、グリコールとして p ーキシリレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオール、オキン酸として p ー オキシ安息香酸、 p ー (βーヒドロキシエトキシ) 安息香酸などを成分として少量含んでいてもさしつかえない。

また、脂肪族ポリエステルおよび/又は脂肪族ポリエーデルから成る低融点ソフトセグメントとしては、ポリ(エチレンオキサイド)グリコール、ポリ(ブロビレンオキサイド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコールなどのポリエーテルグリコール、これらポリエーテルグリコール類の混合物もしくは共重合体、ポリモーカブロラクトン、炭素数2~12の脂肪族ジカルポン酸と炭素数2~10の脂肪族グリコールから製造されるポリエステル、例えばポリエチレンアジペート、ポリテトラメチレ

ンアジペート、ポリエチレンセパケート、ポリネオベンチルセパケート、ポリテトラメチレンドデカネート、ポリテトラメチレンアセテート、ポリヘキサメチレンアセテートなど、また上記順制族ポリエステルと脂肪族ポリエーテルを組合せたポリエステルポリエーテル共重合体などが挙げられる。

かかるポリエステル系エラストマーは、他脚点ソフトセ、 グメントプロツクの分子量が通常 400~6000、好ま しくは 400~2000であり、該ソフトセクメントのポ リエステル系エラストマー中に占める割合が通常 5~80 重量 8、好ましくは 20~70重量 8 である。

これらのポリエステル米エラストマーは、従来公知の通常の重縮合法によつて製造することができる。好適な方法 としては、テレフタル酸またはそのジメチルエステル、ア ルキレングリコール及び低融点ソフトセグメント成分とを

-11-

中にイソシアネート基が2以上の化合物、トリレンジイソシアネートの二量体、ジフエニルメタンー4,4'ージイソシアネートの二量体等のイソシアネート化合物や、ガ,rーエポキシプロビルエーテル、1,4ービス(ガ,rーエポキシブロポキシ)ブタン、1,6ービス(エポキシエチル)ーへキサン、2,2ービス[pー(ガ,rーエポキシブロポキシ)フエニル]ブロバン、1ーエポキシエチルー3,4ーエポキシシクロへキサン、1ー(ガ,rーエポキシブロポキシ)ー2ーペンジルオキシエタン、1ー(カ,rーエポキシブロポキシ)ー2ーエトキシエタン、1,4ービス(カ,rーエポキシブロポキシ)ペンセン等のジグリシジルエーテル化合物等を混合反応させることによる変性ポリエーテルエステルプロツク共重合体を得る方法などがある。

触媒の存在下に約150~250℃に加熱し、エステル化またはエステル交換反応を行い、次いで東空下に過剰のアルキレングリコールを除去しつつ重縮合を行うことにより、ポリエーテルエステルプロツク共重合体を得る方法、あらかじめ調製した高触点ポリエステルセグメント形成プレポリマーに、それらのプレポリマーの末端官能基と反応するテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート;トリレン-2・4ージイソシアネート、トリレン-2・6ージイソシアネート、デカリレン-2・6ージイソシアネート、加一およびリーフエニレンジイソシアネート、ナフタレンー1・5ージイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート;ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂煤式ジイソシアネート;粗製ジフエニルメタンジイソシアネートの加き一分子

-12-

ーとの配合割合は目的とする物性によつても異なるがポリアミド系エラストマー5~95重量部に対しポリエステル系エラストマー95~5重量部である。ポリアミド系エラストマーの配合割合が5重量部より少ないと実質的にポリエステル系エラストマーと同等でありまたポリエステル系エラストマーと同等でありまたポリエステル系エラストマーと同等でありまたポリエステル系エラストマーと同等の物性しか得られないので、それぞれ好ましくない。

特に耐薬品性、耐摩耗性、耐屈曲性等の性質を損なわずに反発弾性や耐熱性の良い樹脂組成物を得るには、ポリアミド系エラストマー50~95重量部に対してポリエステル系エラストマーを50~5重量部の割合で配合するのがよく、また反発弾性、耐熱性、耐寒性、耐寒性、耐摩耗性、耐屈曲性等の性質を損なわずに耐油性、耐水性をはじめとする耐薬品性の良い樹脂組成物を得るためには、ポリアミド系エ

ポリアミド系エラストマーとポリエステル米エラストマ

ラストマー5~50重量部に対してポリエステル系エラストマーを95~50重量部に対して配合するのが良い。

一方、本発明に於いて、ポリアミド系エラストマー及びポリエステル系エラストマーと社合するカルボキシル基合有オレフイン共重合体は、少なくとも50モル多、好適には80モル多の1ーオレフイン、例えばエチレン、プロピレン、プテンー1、イソプテン、ベンテンー1、ヘキセンー1、デセンー1、4ーメチルプテンー1、4ーメチルベンテンー1、4・4ージメチルペンテンー1、ビニルシクロヘキサン、スチレン、αーメチルステレン、低級アルキル関換分で関接されたスチレン又は類似物を含有すべきであり、また上配オレフインの混合物を使用することもできる。好適にはエチレンとプテンー1又はプロピレンから得られる共重合体が好ましく、市販されている製品として、例えばタフマーA4085、タフマーA4090、タフマ

酸が好ましい。好適な酸変性オレフイン共重合体としては エチレンープテンー1ー(無水)マレイン酸共重合体、エ チレンープロピレンー(無水)マレイン酸共重合体等を挙 げることが出来る。

-15-

エポキシ基含有変性オレフイン共重合体は、α,β-不 飽和カルポン酸のグリシジルエステルと前配オレフインと の直接の共重合やポリオレフイン及びポリオレフイン共重 合体へグラフト共重合する等の公知の方法によつて製造さ れる。

とこで用いるα,β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとは、一般式 CH,=C-C-O-CH-CH,

(式中、R+は水素原子または低級アルキル基である。)
で示される1種又はそれ以上の混合物であり、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル

ーA20090等のタフマーAシリーズ[エチレンープテンー1共重合体、三井石油化学工薬解製品]及びタフマーP0280、タフマーP0480、タフマーP0680、タフマーP0880等のタフマーPシリーズ[エチレンープロビレン共重合体、三井石油化学工業概製品]が挙げられる。

上記カルボキシル越含有オレフイン共重合体は、α, β
- 不飽和カルボン酸コモノマーと上記オレフインとの直接
の共重合やボリオレフイン及びボリオレフイン共重合体へ
グラフト共重合する等公知の方法によつて製造される。こ
こで用いる酸成分としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸及び上記カルボン酸のモノエステル等を例示でき、
好適にはアクリル酸、メタクリル酸及び(無水)マレイン酸を挙げることができる。なかでも特に(無水)マレイン

-16-

酸グリシジル等が挙げられ、なかでもメタクリル酸グリシ ジルが好適に使用される。

このようなカルポキシル基及び/又はエポキシ基含有オレフイン共重合体は、それら官能基を有するモノマーを構成成分として0.01~20重量を含有することが重要であり、好適には0.05~10重量をの範囲である。

上記オレフイン共重合体の添加量は、前記ポリアミド系
およびポリエステル系エラストマーの総量100重量部に
対して1~100重量部、好適には3~50重量部である。
該オレフイン共重合体の添加量が100重量部よりも多い
場合には得られる成形品の機械的強度、無的性質及成形加
工性等が低下するなどして好ましくない。また1重量部よ
りも少ない場合には本発明の効果が少なく、本発明を達成
することが難しい。

又、本発明の熱可塑性組成物に配合されるポリアミド系

エラストマーとポリエステル系エラストマーの親和性および機械的性質をより高めるためにエポキシ化合物を添加することも有効である。エポキシ化合物としては分子内に 1 個又は 2 個のエポキシ基を有するものであり、 β, r-エポキシブロビルエーテル、 1, 4-ビス(β, r-エポキシブロポキシ)ブタン、 1, 6-ビス(エポキシエチル) ヘキサン、 2, 2-ビス[p-(β, r-エポキシブロポキシ)フエニル]ブロパン、 1-エポキシエチルー3, 4 エポキシンクロヘキサン、 1-(β, r-エポキシブロポキシ)-2-ペンジルオキシエタン、 1-(β, r-エポキシブロポキシ)2-エトキシエタン、 1, 4-ビス(β, r-エポキシブロポキシ)ペンゼンなどが挙げられる。

更に本発明の黙可塑性樹脂組成物は、必要に応じて無機 及び/又は有機の充塡剤を添加し、剛性等の向上をはかる ことが出来る。好適な充塡剤としては、ガラス繊維、炭素

-19-

ップリング剤、着色剤、滑剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、 発泡剤、防錆剤、難燃剤、三徴化アンチモン等の難燃助剤 等を添加してもよい。

更に、同様に必要に応じて下記の如き重合体を混合して使用できる。これら重合体としてはエチレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、はーメチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルなどの単量体の単独重合体または共重合体、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアリルサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアーリレート、ポリフエニレンオキシド、ポリフエニレンサルフアイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、シリコーン樹脂、フエノキシ樹脂、フツ紫樹脂、ポリアリー

根維、金属複維、アラミド繊維、チタン酸カリウム、アスペスト、炭化ケイ素、セラミック、窒化ケイ素、硫酸パリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、バイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、ネフエリンシナイト、タルク、アタルバルジャイト、ウオラストナイト、PMF、フエライト、硅酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスピーズ、ガラスパウダー、ガラスパルーン、石英、石英ガラス、などの強化充填剤を挙げることができる。

又、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、芳香族ヒドロキシ誘導体、例えば2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート、スルフオン酸アミド、例えばペンゼンスルフオンプチルアミドなどの可塑剤か、他に少量の雌型剤、カ

-20-

ルエーテルなどの単独重合体、ランダム共重合体またはブロック共重合体、グラフト共重合体等を挙げることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製は種々の公知の方法で可能である。例えば、原料を予めタンプラー又はヘンシエルミキサーのような混合機で均一に混合した後、一軸又は二軸の押出機等に供給して唇融混練した後、ペレットとして調製する方法がある。

本発明の熱可望性樹脂組成物は、その優れた特性により 種々の用途に利用でき、その例としては、チユーブ、ホー ス、パイブ、ロッド、フイルム、シート、電線被援、ワイ ヤー被後、光フアイパー被慢、各種ブラン類、魚網、ネッ ト、ホットメルト接着剤、コンペアベルト、Vベルト、ゴ ルフ・野球・サッカー・陸上競技等のスポーツシユーズ底、 スキー靴ギアカム軸受ペアリング、パッキング、ガスケツ ト、ロリング、フアスナー、パルブ、ジョイント、グリップ、キャスター、ローラー、スイッチケース、クリップ、時計パンド、エンプレム、パトミントンのシャトルコック、テニスラケット部品、ガソリンタンク、ベローズ、フロート、球技用ボール、漁業用ブイ、タンク内面のコート、その他各種自動車部品、電子・電気機器部品、棉密機械部品等があり、さらに粉体塗料、溶液型の接着剤、塗料等としても使用できる。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本 発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。向、 例中の部は重量部を意味する。

参考例 1 (変性ポリエステルエステルプロツク共重合体の) 合成)

(A)ジメチルテレフタレート194部及び1,4ープタンジオール135部を反応答器に入れ、150℃に加熱して

-23-

MBT-1 70部、MBA-1 30部、フレーク状 ジフエニルメタンー4,4'ージイソシアネート(MDI) 10.3部を予め均一に結合した。これをシリンダー温度 220℃に設定された50%同方向回転二軸押出機に供給 し、2分間の滞留時間となる速度で連続的に混練し、変性 ポリエステルエステルブロック共重合体ペレットを得た。 これを共連合体(I)と称す。

参考例2(カルボキシル基含有オレフイン共明合体の製造)
エチレンープテンー1共真合体(タフマーA4090)
100 重量部、1,3-ビス(tert ープチルバーオキシ
プロビル)ペンセン0.5 重量部及び無水マレイン酸1 重量
部を均一に混合した。次いでシリンダー福度220℃に設
定した押出機で混練し、ペレット化を行ない、カルボキシ
ル基含有オレフイン共重合体を得た。赤外スペクトルにて
無水マレイン酸のグラフト量を測定した所、このオレフイ

均一溶液とした。この溶液を窒素気施下で撹拌しながら触 なとしてテトライソプロビルチタネート 0.0 4 部を添加し た。その後エステル交換反応が始まり、劇生メタノールが 留出した。系内の温度を徐々に昇温し、2 2 0 ℃付近でメ タノールの留出がほとんど停止した後、系内を徐々に真空 にして縮合を進めた。2 5 0 ℃、10 mm H_g で2時間反応 を行い、生成ポリマーを取り出し、冷却、固化後、粉砕し た。生成ポリマーの水酸基価は173、酸価は0.4、極限 粘土[ヵ]は0.3 9 であつた。これをMBT-1と称す。

(B)アジピン智 1 4 6部、1,4-ブタンジオール 1 1 4 部を反応容器に入れ、1 4 0 ℃に加熱して均一路液にした。 以後は上記MBT-1の合成と全く同様に合成して、ポリマーを生成させた。生成ポリマーの水酸基価は 1 7.3、酸価は 0.4、極限粘土 [η] は 0.2 9 であつた。これをMBA-1 と称す。

-24-

ン共重合体はエチレンープテンー1共重合体100重量部 に対して0.75重量部の無水マレイン酸がグラフトしていることが確認された。これを共重合体(II)と称す。 参考例3(エポキシ基含有オレフイン共重合体の製造)

エチレンープテンー 1 共重合体(タフマーA4090)
100 重量部、ジクミルバーオキサイド 0.5 重量部及びメタクリル酸グリシジルエーテル 2 重量部を均一に混合した。
次いでシリンダー温度 200 ℃に設定した 2 軸押出機で混練し、ペレツト化を行ない、エポキシ基含有オレフイン共重合体を得た。塩酸ーメチルエチルケトン俗液によりメタクリル酸グリシジルエーテルのグラフト量を測定した所、
このオレフイン共重合体はエチレンープテンー 1 共重合体
100 重量部に対して 1.25 重量部のメタクリル酸グリシジルエーテルがグラフトしていることが判明した。これを共重合体(Ⅲ)と称す。

実施例1~10および比較例1~4

ポリアミド系エラストマー(エムス・ヘミー社製ポリエーテルポリアミドエラストマー、GRILAMID® ELYー1256)、ポリエステル系エラストマー【東洋紡融(株社製ベルブレン® P-150B】、参考例1で得られた共重合体(II)および参考例3で得られた共重合体(II)および参考例3で得られた共重合体(III)を第1表に示した割合で配合したものを、40%押出機を用いて220℃で混練し、ベレット化した。そのベレットを射出成形機で成形してテストピースとし、相軽性試験、引張試験、耐熱水性試験、耐熱性試験、耐熱性試験、引張試験、耐熱水性試験、耐熱性試験を行つた。結果を第1表にまとめて示す。

第1表の結果から明らかな様に、本発明の熱可塑性樹脂 組成物は特に相番性が良好であり、その他の物性にも優れ るものであつた。

尚、各試験は以下の如く行つた。

-27-

(4) 耐熱性試験: 1 2 0 ℃で6 0 日間放催したテストビース の引張破断強度保持率を測定する。

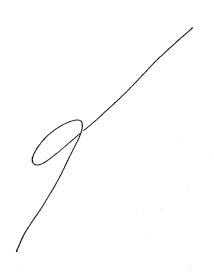
(1) 相容性試験

○試験法-1:厚さ3皿のテストピースを繰り返し24回 折り曲げて、折り目の状態を観察評価する。

〇: 層剝離なし ×: 層剝離あり

- ○試験法-2:JIS K-5400 に準じて、テストビース表面の保任中央に、値交する経機11本ずつの平行線を1mの間隔で引いて1cm2の中に100個のます目ができるように基盤目状の切り傷をつけ、その上にセロハンテーブを密着させ、一気にはがし、テストビース表面の層別離の状態を観察し、別離されなかつたます目の数を表示する。
- (2) 引張試験: JIS K-6301に挙ずる。
- (3) 耐熱水性試験:100℃で20日間熱水中に浸漬した後、 100℃で2時間乾燥したテストピースの引張破断 強度保持率を測定する。

-28-



氷	
	
盘	

0 2 0 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0			₩	超	比較例	ne.	**	話	E	比較例	東	超	比較包	联	施例	比較例
### ### ### ### ### ### ### ### ### ##			-	2	-	ю	4	ĸ	9	2	7	80	м	٥	10	4
連合体(I)(部) 30 50 重合体(I)(部) 20 50 30 重合体(II)(部) 20 50 30 20 重合体(II)(部) 20 20 30 20 重合体(II)(部) 20 20 30 20 競技(III)(部) 20 X O O O 砂樹油 400 400 350 390 390 410 370 競水性試験(第) 95 96 95 90 90 92 96 87 軟化性試験(第) 86 90 78 72 80 78 84 73	GRILAMII	DELY-1256 (期)		7.0				5.0				5.0			3.0	
重合体(II)(部) 20 5 20 30 重合体(II)(部) 20 5 20 30 重合体(II)(部) 20 0 0 30 整性試験 (約/元2) (00/100 100/100 35/100 100/100 100/100 35/100	ペルブレン角	P-15		3.0				5.0							7.0	
連合体(II) (部) 20 5 20 30 20 自合体(III) (部) 20 X C C 20 配配式-1 C C X C C C C 取断法-2 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 100/100 55/100 350 390 390 410 370 職務	重	(1)										20				
組合体(III) (部) 20 X O O O X 財政法一 100/100 100/	個					ro	2.0				2.0			2.0		
対象法一1 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇	重合	(皿)		2 0					2.0			2.0			2.0	
対験法-2 100/100 100/100 70/100 95/100 100/100 100/100 55/100 55/100 39/100 100/100 55/100 55/100 39/10 39/10 39/10 37/100 39/10	经营业	試験法-1	0	0	×	0	၁	၁	0	×	0	0	×	0	0	×
破断強度 400 400 360 390 390 410 370 380 3 80 3 80 3 80 3 80 3 80 3 80			100/100	100/100		95/100	100/100	100/100	100/100	55/100	100/100	100/100	65/100	100/100	109/100	65/100
政防律股 (多) 420 400 320 400 390 460 400 310 440 4 軟水性試験 (多) 95 98 93 90 90 92 96 87 93 軟性試験 (第) 86 90 78 72 80 78 84 73 78	3 11	破断强 (kg/gi	0	Φ.	~	œ	0	•	410	~	1 60	380	3 6 0	390	420	380
整水性試験(場) 95 98 93 90 90 92 96 87 93 際性試験(場) 86 90 78 72 80 78 84 73 78	K K	段 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	420	0	7		0	460	400	310	440	4 3 0	350	460	490	380
蒙性 数	琴大	類(8 6			0 6	9.2	9 6	8.7	9.3	9.7	9.1	8.8	9.4	7.7
	最	≤						7.8	8.4	7.3	7.8	8.2	8.9	7.8	8.1	7.0

代理人 弁理士 萬

第1頁の続き	į.		
@Int.Cl.⁴		識別記号	庁内整理番号
//(C 08 L	67/02 77:00 23:00)		8416-4J
(C 08 L	67/02 77:00 51:06)		
(C 08 L	77/00 67:02 23:00)		
(C 08 L	77/00 67:02 51:06)		